Über

# das Dihydrür des Cinens

nebst

einigen damit zusammenhängenden Verbindungen.

**Inauguraldissertation**

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der

**Friedrich-Alexander-Universität Erlangen**

vorgelegt von

Hermann Jordan

Apotheker aus Stuttgart.

**Stuttgart.**

Druck von Chr. Scheufele.

1891.

Über

# das Dihydrür des Cinens

nebst

einigen damit zusammenhängenden Verbindungen.

**Inauguraldissertation**

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der

**Friedrich-Alexander-Universität Erlangen**

vorgelegt von

Hermann Jordan

Apotheker aus Stuttgart.

**Stuttgart.**

Druck von Chr. Scheufele.

1891.

Seinem lieben Vater

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Die vorliegende Arbeit wurde in dem unter Leitung des Herrn Professor Dr. Carl Hell stehenden Laboratorium für organische und synthetische Chemie der kgl. technischen Hochschule zu Stuttgart auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. C. Hell mit Beginn des Wintersemesters 1888/89 unternommen und gegen Schluss des Sommersemesters 1889 zu Ende geführt. Mit Freude ergreife ich diese Gelegenheit, um meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. C. Hell für das mir bei meiner Arbeit zugewendete Wohlwollen und Interesse meinen wärmsten Dank nochmals auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535709_0074

Die sogenannten **ätherischen Öle** bestehen in der Hauptsache aus Körpern, die mit dem Namen Terpene bezeichnet werden, und denen die allgemeine Formel $C_{10}H_{16}$ zukommt; sie werden als Hydrüre der Propylmethylbenzole aufgefasst, und sind meist von sauerstoffhaltigen Substanzen begleitet, die vielfach dem Kampher nahe stehen, so dass einmal der sauerstofffreie, in andern Fällen der sauerstoffhaltige Teil überwiegt.

Erst in neuerer Zeit ist es gelungen, diese anscheinend so verschiedenartigen Kohlenwasserstoffe, welche unter den verschiedensten Namen, wie Terpen, Kamphen, Cinen, Citren etc. auftreten, in bestimmte Klassen einzuteilen, und damit den Überblick über dieselben wesentlich zu erleichtern. Charakteristisch für die Terpene ist ihre Fähigkeit, durch bestimmte Agentien, insbesondere Säuren, in andere Modifikationen überzugehen, und erklärt sich daraus die Schwierigkeit, welche sich seither deren genauerer Kenntnis entgegengestellt hat. Die einzelnen Gruppen unterscheiden sich von einander durch die Fähigkeit, mit ein oder mehr Atomen Halogen oder Halogenwasserstoff charakteristische Verbindungen einzugehen. Eines der verbreitetsten Terpene ist das **Cinen**, das unter anderem den Hauptanteil des Wurmsamenöls bildet. Sein vielfaches Vorkommen in fast allen ätherischen Ölen erklärt sich leicht durch die Fähigkeit vieler anderer Terpene, unter gewissen Umständen in das Cinen überzugehen. Das Cinen ist die stabilste Modifikation der Terpene. Das Cinen ist schon zu verschiedenen malen Gegenstand von Untersuchungen gewesen.

Schon Voelkel[1]) will diese Verbindung durch Einwirkung von Phosphorsäurenhydrid auf das Wurmsamenöl erhalten und mit konzentrierter Schwefelsäure gereinigt haben.

Auch Hirzel[2]) will durch Destillation von Wurmsamenöl mit Kalkmilch einen Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 174 bis 177° erhalten haben, der in der Hauptsache aus einem von ihm Cinaëben genannten Kohlenwasserstoff $C_{10} H_{16}$ bestehe, ferner finden sich bei Graebe[3]) Angaben über die Darstellung von Cinen, welches er durch Erhitzen von Wurmsamenöl mit Phosphorpentasulfid erhalten haben will.

Diese Angaben sind in neuerer Zeit, insbesondere durch die bahnbrechenden Arbeiten Wallachs[4]), widerlegt und richtig gestellt worden, nachdem schon vorher Ritter[5]) in seiner Abhandlung über das Wurmsamenöl das Cinen rein dargestellt und beschrieben hat. Am leichtesten erhält man das Cinen aus seiner sauerstoffhaltigen Verbindung dem Cineol $C_{10} H_{18} O$ durch wasserentziehende Körper

1) durch Erhitzen von Cineol mit gasförmiger Salzsäure,
2) durch Erhitzen von Cineol mit Benzoylchlorid,
3) durch Erhitzen des Cinendihydrochlorids mit wasserfreiem essigsaurem Natron und Eisessig,
4) durch Erhitzen des Cinendihydrojodids mit Anilin.

Leicht erhält man es nach letzterer Methode. Drei Teile des Jodids — über seine Darstellung siehe unten — werden mit vier Teilen Anilin übergossen und schwach erwärmt; das neben jodwasserstoffsaurem Anilin gebildete Cinen erhält man durch Übertreiben mit Wasserdämpfen.— Das reine Cinen siedet bei 181 bis 182°, hat das spezi-

[1]) Liebigs Annalen 89. 358.
[2]) Jahresberichte 1854. 591.
[3]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5. 680
[4]) Liebichs Annalen 225. 309.
[5]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XVII. Heft. 13. 459.

fische Gewicht 0,853 bei 16°. Es zeichnet sich durch einen höchst angenehmen zitronenartigen Geruch aus, der sich auch beim starken Verdünnen des Öls mit Alkohol bemerklich macht.

Besonders charakteristisch für das Cinen ist seine Eigenschaft, stark mit Äther verdünnt, und gut gekühlt mit Brom versetzt, bei freiwilligem Verdunsten schöne Krystalle von Tetrabromcinen $C_{10}$ $H_{16}$ $Br_4$ zu bilden.

Von konzentrierter Schwefelsäure wird es unter Bildung von Cymol resp. dessen Sulfosäure zerstört. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen neben niederen Fettsäuren Terebinsäure und Terpenylsäure.

Mit den Halogenenwasserstoffsäuren in entsprechender Weise zusammengebracht, bildet es die entsprechenden Dihydrochloride — Bromide und Jodide.

Wenig bekannt und noch nicht näher untersucht ist ein Kohlenwasserstoff, welcher zum Cinen in naher genetischer Beziehung steht, das **Cinendihydrür** $C_{10}$ $H_{18}$. Dasselbe ist um 2 Wasserstoffatome reicher als das Cinen und siedet schon bei 167°. Das Cinendihydrür wurde zuerst von Ritter dargestellt und zwar durch Reduktion des Dijohydrats des Cinens mit Zinkstaub.[1])

Es schien interessant, zwischen dem Verhalten dieses Kohlenwasserstoffs und dem des Cinens eine Parallele zu ziehen, und habe ich mich im Nachfolgenden dieser Aufgabe unterzogen, in der Hoffnung, aus den gewonnenen Resultaten weitere Aufschlüsse über das Verhalten der Terpene, im speziellen des Cinens zu gewinnen. Bevor ich zur Beschreibung seiner Darstellung und Eigenschaften übergehe, sei hier einer Reihe von Kohlenwasserstoffen Erwähnung gethan, welche neben ihrer gleichen atomistischen Zusammensetzung teilweise, besonders durch ihre nahe Beziehung zur Terpen- und Kamphergruppe, hier Berücksichtigung verdienen, und welche in ihrem

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. XVII. Heft. 13. 459.

Verhalten manche Analogien mit dem Cinendihydrür aufweisen: **Rutylen** heisst A. Bauer[1]) einen Kohlenwasserstoff, den er durch Kochen von Diamylenbromür mit alkoholischem Äznatron erhält

$$C_{10}\,H_{20}\,Br_2 + 2Na\,OH = 2Na\,Br + 2H_2\,O + C_{10}\,H_{18}.$$

Das Rutylen siedet bei 150° C und bildet eine farblose, angenehm nach Terpentinöl riechende Flüssigkeit. Seiner Zusammensetzung nach gehört es in die Acetylenreihe. Es steht zu dem Diamylen in demselben Verhältnis, wie das Valerylen zum Amylen. Bauer hält diesen Kohlenwasserstoff für identisch mit dem Menthen und isomer mit dem Suberin und Camphin. Beim Bromieren unter guter Kühlung erhält er ein Dibromid, das sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt und von essigsaurem Silber und alkoholischer Natronlauge energisch angegriffen wird, wobei ein Kohlenwasserstoff $C_{10}\,H_{16}$ ensteht.

Das **Decenylen** erhielten Pelouze und Cavour[2]) aus dem Decylen:

Durch Behandeln des Decylwasserstoffs mit Chlor erhielten sie das Decylchlorür, welches mit alkoholischer Kalilösung verseift das Decylen lieferte. Das Decylen giebt mit Brom ein Dibromid $C_{10}\,H_{20}\,Br_2$, das in der Hitze mit alkoholischem Kali versetzt ein Gemisch von Decenylen und gebromtem Decylen bildet, welches durch fraktionierte Destillation getrennt werden kann. Aus dem gebromten Decylen erhält man durch 6stündiges Erhitzen mit heiss gesättigter Natronlauge neben einem Äther $C_{10}\,H_{19}\text{-}O\text{-}C_2\,H_5$ den Kohlenwasserstoff $C_{10}\,H_{18}$ das Decenylen. Derselbe zeigt einen schwachen an Zwiebeln erinnernden Geruch und den Siedepunkt 165°. Beim Bromieren in einer Kältemischung entsteht ein flüssiges Dibromid $C_{10}\,H_{18}\,Br_2$

[1]) Liebichs Annalen. 135. 344.
[2]) Liebichs Annalen. 144. 248.

und daraus durch Stehenlassen mit überschüssigem Brom ein Tetrabromid $C_{10}H_{18}Br_4$ unter Entwicklung erheblicher Mengen Bromwasserstoffsäure. Das Tetrabromid bildet eine dicke schwere Flüssigkeit.

Einen **festen Kohlenwasserstoff der Formel $C_{10}H_{18}$** hat Petersen[1]) dargestellt durch Destillation des Calciumsalzes der Sebacinsäure, er siedet bei 300°. Auch aus dem Allyldipropylkarbinol lässt sich ein Kohlenwasserstoff dieser Formel gewinnen.

Reformatzky[2]) erhielt ihn durch Erhitzen des Allyldipropylkarbinols mit Schwefelsäure. Er giebt den Siedepunkt zu 158° an, das spezifische Gewicht zu 0,774 bei 16° C.

$$CH_2 = CH - CH_2 - C(OH) \begin{cases} CH_2 - CH_2 - CH_3 \\ CH_2 + CH_2 - CH_3 \end{cases}$$

$$C_{10}H_{19}OH - H_2O = C_{10}H_{18}.$$

Der Kohlenwasserstoff nimmt direkt Brom auf unter Bildung eines Tetrabromids $C_{10}H_{18}Br_4$. Aus der Luft nimmt er sehr leicht Sauerstoff auf und liefert bei der Oxydation mit Chromsäuremischung Propionsäure, Essigsäure und Buttersäure. Einen **Camphin** genannten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ erhielt Klaus[3]) durch Destillation gleicher Teile Kampher und Jod. Der Siedepunkt liegt bei 167 bis 170°, spezifisch Gewicht 0,827 bei 25° C. Chlor und Jod wirken substituierend; es ist dieser Kohlenwasserstoff offenbar zu den Additionsprodukten der aromatischen Verbindungen zu rechnen.

Auch beim Erhitzen von Kampher mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure auf 200° entsteht wesentlich ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, der wohl mit dem Camphin identisch ist; er ist flüssig und liegt sein Siedepunkt bei 163°, er verbindet sich mit Brom und giebt bei

[1]) Annalen der Chemie. 103. 188.
[2]) Journal für prakt. Chemie. 2. 27. 389.
[3]) Jahrbuch für prakt. Chemie. 25. 264.

der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure, Uvitinsäure und zwei wohl aromatische Säuren. Beim Behandeln von Borneolchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ oder Kampherchlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ in Benzol mit metallischem Natrium entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$[1]), er sublimiert farnkrautartig schon bei gewöhnlicher Temperatur, schmilzt bei 152°, Siedepunkt 157—158°. Er verbindet sich mit Salzsäuregas und ist gegen Oxydationsmittel sehr resistent. Von rauchender Schwefelsäure wird er bei 189° nicht angegriffen. Nach Mongolfier[2]) ist er identisch mit dem Produkte der Einwirkung von Natrium auf salzsaures Terpentinöl.

**Hydrocamphen** $C_{10}H_{18}$ entsteht aus Terpentinöl neben Camphen und anderen Körpern bei der Einwirkung von Natrium auf festes salzsaures Terpentinöl. Es ist krystallinisch, schmilzt bei 120°. Der Siedepunkt liegt bei 159—160°. Von Salpetersäure, rauchender Schwefelsäure und Brom wird es in der Kälte nicht angegriffen.

Behandelt man rohes flüssiges salzsaures Terpentinöl mit Natrium, so entsteht flüssiges Hydrocamphen, das bei 163° siedet und bei 19° das spezifische Gewicht 0,825 hat. Es riecht nach Citronenöl, giebt mit rauchender Salpetersäure eine flüssige Nitroverbindung, verbindet sich aber nicht mit Salzsäure. In rauchender Schwefelsäure löst es sich unter Bildung einer Sulfosäure $C_{10}H_{17}SO_3H$.

**Terpendihydrür** $C_{10}H_{18}$ entsteht beim Erhitzen von Terpentinöl mit 20 Teilen Jodwasserstoffsäure auf 200 bis 250° während einiger Stunden; nebenbei entstehen kleine Mengen leicht flüchtiger Körper. Das Terpendihydrür ist von lauchartigem Geruch, löst sich in rauchender Schwefelsäure in der Kälte zu einer Sulfosäure. Rauchende Salpetersäure nitriert ihn in der Kälte ohne Bildung roter Dämpfe. Brom wirkt auf ihn unter Bildung

[1]) Kachler und Spitzer — Monatshefte für Chemie. 1. 589.
[2]) Annalen der Chemie. 5. 19. 184.

von Bromwasserstoffsäure und giebt damit farblose Krystallnadeln.

Auch in der **Harzessenz** findet sich ein Kohlenwasserstoff **Dekin** genannt, den man durch Vitriolöl vom Terpentinöl trennt.[1]) Siedepunkt 149 bis 152°. Von Salzsäure wie von gewöhnlicher Salpetersäure und Brom wird es im Dunkeln nicht angegriffen.

Einen **Kohlenwasserstoff $C_{10}$ $H_{18}$ Menthen**[2]) genannt erhalten Beckett und Wright aus dem Pfeffermünzkampher dem Menthol $C_{10}$ $H_{20}$ O mit Phosphorpentoxyd. Der Siedepunkt liegt bei 167°, spezifisch Gewicht 0,8073 bei 20°. Mit Jodwasserstoffsäure liefert er ein unbeständiges Additionsprodukt. Mit Chlor entsteht $C_{10}$ $H_{13}$ $Cl_5$ mit Brom ein Tetrabromid, das unter dem Einfluss von Wärme durch Natrium in Cymol und Bromwasserstoffsäure zerfällt. Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure entsteht eine zweibasische Säure.

## Darstellung des Cinendihydrürs.

Wie oben bemerkt, hat Ritter das Cinendihydrür durch Erhitzen des Cinendihydrojodids mit Zinkstaub und Wasser am aufsteigenden Kühler gewonnen, und giebt Ritter an, dass dasselbe auch aus dem Dichlorhydrat des Cinens sich in analoger Weise gewinnen lasse.

Ich ging zuerst an die Darstellung des Dichlorhydrats direkt aus dem Wurmsamenöl. Das hiezu verwandte Öl hatte durch jahrelanges Stehen eine tiefgelbe Farbe angenommen, es wurde deshalb durch mehrmalige Rektifikation über Natronhydrat und schliesslich über metallisches Natrium gereinigt. In der Fraktion 175 bis 177° erhielt ich wasserhelles Wurmsamenöl. In je 100 Gramm des Öls leitete ich unter Erwärmen auf nahezu 70°

1) Renard. Bulletin de la société de chimie 36. 215. 38. 252.
2) Chemikal news t. XXII p. 231.

trockenes Salzsäuregas bis zur Wasserabspaltung, was beiläufig 2 Stunden in Anspruch nahm, dann fügte ich etwas absoluten Alkohol zu, und trennte die wässerigalkoholische Schichte im Scheidetrichter ab. Durch Einsetzen des Chlorids in eine Kältemischung gelang es wohl, die Flüssigkeit zum Erstarren zu bringen, aber eine einigermassen befriedigende Ausbeute an trockenem Chlorid honnte bei der anhaltenden milden Temperatur nicht erhalten werden, da sich die Masse sowohl beim Aufstreichen auf poröse Platten und noch mehr beim Absaugen rasch verflüssigte. Erst bei eintretender Winterkälte gelang es, durch Gefrierenlassen des Chlorids und Aufstreichen der Krystallmasse auf kalte poröse Ziegelsteine eine befriedigende Ausbeute an Chlorid zu erhalten. Die Ausbeute betrug gleiche Teile des angewandten Öls. — Zwecks Reduktion vermischte ich je 100 Gramm des Chlorids mit einem Überschuss von Zinkstaub — denselben hatte ich zuvor durch Auswaschen mit schwefelsäurehaltigem Wasser gereinigt — setzte ein Liter Wasser zu, und erwärmte im geräumigen Rundkolben unter häufigem Umschütteln im Wasserbade am Rückflusskühler. Durch Übertreiben mit Wasserdämpfen gewann ich ca. 60 Gramm eines Kohlenwasserstoffs, der abgetrennt, über Chlorkalcium getrocknet, mehrmals über Natronhydrat rektificiert, eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit darstellte, die aber keinen einheitlichen Siedepunkt zeigte. Bei der wiederholten fraktionierten Destillation erhielt ich wenig unter 160°, etwas mehr zwischen 160 und 165°. Zwei Drittteile gingen zwischen 165° und 170° über, der Rest über 170°.

Die Analyse der Fraktion 160 bis 165° ergab:

0,242 gaben 0,773 Kohlensäure und 0,266 Wasser entsprechend 0,211 Kohlenstoff und 0,0295 Wasserstoff,

in Prozenten 87,32 % Kohlenstoff
12,24 % Wasserstoff.

Die Fraktion 165 bis 170° ergab:

0,214 gaben 0,684 Kohlensäure und 0,243 Wasser entsprechend 0,1866 Kohlenstoff und 0,0270 Wasser,

in Prozenten 87,20 % Kohlenstoff
12,62 % Wasserstoff.

Ein aus dieser Fraktion gewonnener Anteil vom Siedepunkt 166° bis 167°, dem Siedepunkt des Cinendihydrürs ergab:

0,201 gaben 0,642 Kohlensäure und 0,218 Wasser entsprechend 0,1751 Kohlenstoff und 0,0243 Wasserstoff.

in Prozenten 87,14 % Kohlenstoff
12,61 % Wasserstoff.

Es berechnen sich für das

| **Cinen** | **Cinendihydrür** |
|---|---|
| Kohlenstoff 88,25 | Kohlenstoff 86,957 |
| Wasserstoff 11,57 | Wasserstoff 13,043 |

und stimmt somit keine der vorstehenden Analysen weder auf den einen noch auf den andern Kohlenwasserstoff, es scheint vielmehr eine Mischung der beiden Kohlenwasserstoffe vorzuliegen; am meisten nähern sich die für die Fraktion 166° bis 167° gefundenen Zahlen dem Cinendihydrür.

Es ist damit erwiesen, dass sich reines Cinendihydrür aus dem Cinendihydrochlorid mit Zinkstaub in der Wärme nicht gewinnen lässt, da letzteres offenbar unter dem Einfluss der Wärme Salzsäure abspaltet und Cinen bildet.

Ich stellte mir deshalb das **Dijodhydrat des Cinens** dar, aus welchem Ritter das Hydrür erhalten hat. Die Jodwasserstoffsäure entwickelte ich aus einer einfachen ca. 1 Liter fassenden Retorte mit möglichst weitem Tubus, indem ich das Jod zu dem in wenig Wasser verteilten amorphen Phosphor in grösseren Partien möglichst rasch eintrug und nach dem Nachlassen der spontanen Erwärmung durch schwaches Erwärmen der Retorte im Luftbade die Gasentwicklung beschleunigte. — Aus dem Anfangs verwandten alten Wurmsamenöl wollte

es durchaus nicht gelingen, feste Produkte zu erhalten und erst ein von Schimmel in Leipzig bezogenes frisches rektificiertes Öl lieferte nach ca. 2stündigem Zuleiten ein festes Produkt. Es muss beim Zuleiten der Säure jede Erwärmung vermieden, und dieselbe nicht in, sondern über das gut gekühlte Öl geleitet werden.

Die resultierende harte, braune Masse verflüssigte ich durch rasches Eintauchen in laues Wasser, setzte etwas absoluten Alkohol zu und erhielt so durch Einsetzen in eine Kältemischung einen dicken Krystallbrei. Durch rasches Absaugen im Tuchfilter und Auswaschen mit kaltem absoluten Alkohol erhielt ich rein weisses Jodid, und auch hier betrug die Ausbeute nahezu gleiche Teile des angewandten Öls.

Durch Reduktion des Jodids mit Zinkstaub in obenangegebener Weise erhielt ich beim Abtreiben mit Wasserdämpfen ein wasserhelles Öl, ca. 15 % des angewandten Jodids. Über Chlorkalcium getrocknet, und mehrmals über Natronhydrat und metallisches Natrium rektificiert, zeigte es den Siedepunkt 167 bis 168°. (Thermometer ganz im Dampf) und ging konstant bis zum letzten Tropfen über. Der Geruch ist, besonders erwärmt, dem Pomeranzenschalenöl sehr ähnlich.

Zwei Analysen ergaben:

1) 0,189 gaben 0,600 Kohlensäure und 0,221 Wasser entsprechend 0,163 Kohlenstoff und 0,0245 Wasserstoff:
in Prozenten 86,76 % Kohlenstoff
13,04 % Wasserstoff.

2) 0,248 gaben 0,789 Kohlensäure und 0,290 Wasser entsprechend 0,215 Kohlenstoff und 0,032 Wasserstoff:
in Prozenten 86,823 % Kohlenstoff
13,025 % Wasserstoff.

Die gefundenen Zahlen stimmen gut auf das Cinendihydrür, welches

86,957 % Kohlenstoff
13,025 % Wasserstoff

verlangt.

Zwei nach der Hoffmann'schen Methode im Anilindampf ausgeführte **Dampfdichte Bestimmungen** gaben:

4,86 und 5,00 Dampfdichte

eine Bestimmung nach der Meyer'schen Methode gab:

5,0 Dampfdichte. Für $C_{10}$ $H_{18}$ berechnet sich

$D = 4{,}80$.

Das spezifische Gewicht bei 15° C. wurde zu 0,818 gefunden. Es kann somit über die Identität des gewonnenen Kohlenwasserstoffs mit dem Cinendihydrür kein Zweifel sein.

## Einwirkung von Brom auf das Cinendihydrür.

Lässt man Brom direkt auf das Cinendihydrür einwirken, so entsteht unter starker Erwärmung ein schwarzbraunes Öl. Löst man dagegen das Hydrür in ca. dem 20fachen Volum Äther und lässt zu der gutgekühlten Mischung tropfenweise Brom zufliessen, so wird das Brom leicht entfärbt; bis zur bleibenden Gelbfärbung bedarf es auf 5 ccm Hydrür ca. 2 ccm Brom. Nach dem freiwilligen Abdunsten des Äthers hinterbleibt ein gelbes Öl. Bei längerem Stehen während der kalten Jahreszeit hatten sich in demselben kleine Krystalle gebildet, welche mit Petroläther abgewaschen, sich in Alkohol und Äther leicht löslich zeigten, und aus letzterem in nadelförmigen Krystallen anschossen. An der Luft zersetzten sie sich leicht unter Bräunung. Leider gieng bei dem Versuche einer Brombestimmung die kleine Ausbeute verloren, so dass der Schmelzpunkt nicht bestimmt werden konnte, auch gelang es bei späteren Versuchen nicht wieder, feste Bromprodukte zu erhalten. Doch hat man es hier offenbar mit einem dem Dihydrobromid des Cinens isomeren Körper zu thun, wie dieses sich auch durch die nachfolgende Analyse zeigt. — Mit Wasserdämpfen ist das Bromid nur schwer flüchtig, es geht ein Teil in Form eines schweren, kaum gelblich gefärbten Öles über, das

abgetrennt und über Chlorcalcium getrocknet, analysiert wurde.

0,243 gaben 0,268 Gramm Bromsilber
entsprechend 0,1195 Brom = 49,18%,

für ein **Dibromid $C_{10}H_{18}Br_2$** berechnen sich 53,69% Brom. Der Fehlbetrag erklärt sich wohl aus kleinen Mengen mit übergerissenen intakten Hydrürs.

Ein Versuch, durch fraktionierte Destillation im luftverdünnten Raum im Kohlensäurestrom ein Bromid von konstantem Siedepunkt zu erhalten, schlug fehl. Bei 25 mm Druck beginnt das Bromid bei 95° zu sieden, die Temperatur steigt dann rasch, und liefert bis zu 135° ein gelbes Öl. Bei höherer Temperatur zersetzt sich das Bromid unter Bildung von Säuredämpfen.

Eine Brombestimmung in der Fraktion 130 bis 135° gab keinen Anhaltspunkt.

Ein Versuch aus dem **Reduktionsprodukte des Dichlorhydrats des Cinens**, d. h. aus der Fraktion 166 bis 167° derselben durch Bromieren feste Produkte zu erhalten, führte nicht zu dem gewünschten Resultat. Es wird Brom von der ätherischen Lösung des Kohlenwasserstoffes leicht entfärbt und genügen zur bleibenden Gelbfärbung auf 5 ccm des Kohlenwasserstoffes ca. 1 ccm Brom. Das Produkt liess sich nach dem Abdunsten des Äthers mit Wasserdämpfen leicht übertreiben. Es resultierte ein gelbes Öl, das über Chlorcalcium getrocknet, nach monatelangem Stehen keine Neigung zur Krystallisation zeigte,

0,320 Gramm gaben 0,216 Bromsilber entsprechend 0,115 Brom oder 36,16%, für ein Monobromid des Cinendihydrürs $C_{10}H_{18}Br$ berechnen sich 36,69% Brom.

Bromiert man, ohne zu kühlen, so entwickeln sich unter Erwärmung starke Ströme von Bromwasserstoff und es hinterbleibt nach dem Abdunsten des Äthers ein braunschwarzes Öl, das mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, in einer Kältemischung sich verdickte, ohne zu krystallisieren.

0,281 Gramm gaben 0,287 Bromsilber entsprechend 0,153 Brom oder 54,45% für $C_{10}H_{16}Br_2$ berechnen sich 54,05% Brom.

## Über die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf das Cinendihydrür.

Entgegen den Ausführungen Gräbes[1]), der aus dem Cinen durch Schütteln mit koncentrierter Schwefelsäure eine Sulfosäure des Cinens erhalten haben will, haben sowohl Ritter[2]) als auch Wallach[3]) durch eingehende Versuche den Beweis erbracht, dass das Cinen bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von Cymol zerstört werde, und sich eine Sulfosäure des Cymols bilde. Es war somit von Interesse, die Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure auf das Cinendihydrür zu studieren.

Unter den, dem Cinendihydrür isomeren Kohlenwasserstoffen ist es das von Montgolfier[4]) dargestellte und beschriebene Hydrokamphen, welches sich nach seinen Angaben leicht in Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfosäure $C_{10}H_{17}SO_3H$ löst. Weiter giebt Berthelot[5]) von dem von ihm dargestellten Terpendihydrür an, dass es sich in rauchender Schwefelsäure unter Bilduug einer Sulfosäure löse. doch fehlen bei beiden Forschern nähere Angaben. Ich habe nun Schwefelsäure in verschiedenen Verhältnissen, verschieden lange in der Kälte und in der Wärme auf das Cinendihydrür einwirken lassen;

1) Zwei Gramm mit sechs Gramm Schwefelsäure, die zur Hälfte aus rauchender, zur Hälfte aus gewöhnlicher Säure bestand, kräftig durchschüttelt, hernach unter gelegentlichem Umschütteln sechs Stunden im Wasserbade

1) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5. 680.
2) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XVII. 557.
3) Annalen der Chemie 225. 312.
4) Annalen der Chemie 5. 19. 145.
5) Jahresberichte 1869. 332.

digeriert, entwickelten schon nach dem einfachen Zusammenschütteln, noch mehr aber in der Wärme reichlich schweflige Säure unter gleichzeitiger Schwärzung der Mischung. Bei der Neutralisation mit kohlensaurem Baryt blieb reichlich Kohle zurück. Beim Eindampfen des Filtrats hinterblieb nur wenig einer gelben hygroskopischen Masse. Eine

2) zweite Probe in denselben Mengeverhältnissen im Ölbade einige Stunden auf 120° erhitzt, verwandelte sich in eine gelatinöse schwarze Masse, aus der nach der Neutralisation mit Baryumkarbonat noch weniger lösliche Bestandteile gewonnen wurden.

3) 2 Gramm mit 12 Gramm obiger Schwefelsäuremischung unter bisweiligem Einsetzen ins Wasserbad und öfteren Schütteln behandelt, lieferten nach dem Neutralisieren mit Baryumkarbonat gleichfalls sehr geringe Ausbeute von Baryumsalz. Eine vierte Probe in dem Verhältnis der Probe 3 hatte sich nach 14tägigem Stehen und häufigem Schütteln geschwärzt und zeigte nach kurzem leichten Erwärmen gleichfalls Neigung zum Gelatinieren. Die Ausbeute von Baryumsalz war sehr gering.

Bei der Probe 3 und 4 gelang es, einen Teil des anscheinend unveränderten Kohlenwasserstoffes mit Wasserdämpfen abzutreiben und zeigte derselbe nach dem Trocknen über Chlorkalcium den unveränderten Siedepunkt des Hydrürs 166 bis 167°. Weitere Versuche mit verdünnter Schwefelsäure in verschiedenen Verhältnissen gaben bei der Behandlung mit Baryumkarbonat stets nur sehr geringe Ausbeuten an (cymol)-sulfosaurem Baryt. Ich vereinigte nun sämtliche Ausbeuten, welche selbst nach monatelangem Stehen keine Neigung zur Krystallisation zeigten, erwärmte mit wenig Wasser, wobei bis auf geringe Unreinlichkeiten alles in Lösung ging, dampfte zur Trockene ein und trocknete bei 140° Es resultierte eine gelbe hornartige Masse, die sich leicht zu Pulver zerreiben liess, das an der Luft zu einer zähen Masse zerfloss.

Zwei **Löslichkeitsbestimmungen** ergaben:

1) 5,261 Gramm einer bei 30° C gesättigten wässerigen Lösung hinterliessen 0,725 wasserfreien Rückstand.

2) 4,862 Gramm derselben Lösung bei derselben Temperatur hinterliessen 0,736 wasserfreien Rückstand, was im Mittel genommen einer Löslichkeit von **14,44 Teilen** in **100 Teilen** Lösung entspricht, während cymolsulfosaures Baryt sich in Wasser von 30° zu 3,99 Teilen löst.

Eine **Baryum-Bestimmung** im wasserfreien Rückstand ergab: 0,304 Substanz lieferten 0,200 schwefelsauren Baryt entsprechend **38,4% Baryum.**

Der gepulverte wasserfreie Rückstand mit warmem absolutem Alkohol erschöpfend ausgezogen hinterliess ein krystallinisches Pulver, das bei 100° getrocknet wurde.

0,198 Gramm lieferten 0,176 schwefelsauren Baryt entsprechend **52,02% Baryum.**

Die bei der ersten Analyse erhaltene Zahl liesse wohl auf das Baryumsalz einer **Cymoldisulfosäure** schliessen, welches 32,6% Baryum verlangt, während aus der Prozentzahl im krystallinischen Rückstand auf eine **Polysulfosäure** des **Cymols** geschlossen werden könnte. Jedenfalls darf aus vorstehenden Versuchen der Schluss gezogen werden, dass aus dem Cinendihydrür mit konzentrierter Schwefelsäure keine Cymolsulfosäure entsteht, wodurch sich das Cinendihydrür von den Cinen unterscheidet.

## Oxydation des Cinendihydrürs mit übermangansaurem Kali.

Die Produkte der Oxydation der Terpene und verwandter Körper sind noch wenig bekannt. Wo solche Oxydationen vorgenommen wurden, geschah dieses mit Salpetersäure oder gar mit Chromsäuremischung, wobei die Terpene entweder gänzlich unter Bildung niederer Fettsäuren zerstört, oder nur sehr geringe Mengen an charakteristischen Oxydationsprodukten gewonnen wurden.

Es haben schon Fittich und Schüler durch Oxydation von Pinen und Terpinhydrat mit Salpetersäure noch besser mit Chromsäuremischung einige wohl charakterisierte organische Säuren, die Terebinsäure und die Terpenylsäure erhalten, aber stets nur in merkwürdig geringer Quantität. Ob aber diese Säuren wirklich als Oxydationsprodukte des Pinens anzusprechen sind, muss nach den neuesten Erfahrungen, betreffend die Veränderlichkeit der Terpene durch Säuren, in Zweifel gezogen werden, denn es geht ja das Pinen in Berührung mit Säuren leicht in Dipenten, Terpinen etc. über, und können diese Oxysäuren somit ebensowohl Oxydationsprodukte eines mit dem Pinen isomeren Kohlenwasserstoffs sein. Es hat deshalb Wallach den Vorschlag gemacht, die Terpene nicht in saurer, sondern in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat zu oxydieren, und damit bezüglich des Cineols Resultate erhalten, auf die ich später zu sprechen komme.

Vor ihm hat schon Grosser[1]) Permanganat zur Oxydation des Korianderöls verwendet, und in neuerer Zeit hat Wagner[2]) einige Terpene in den Kreis seiner Untersuchungen über die Oxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Permanganat gezogen.

Vergleicht man das Verhalten der verschiedenen Terpene und Terpenderivate gegen Kaliumpermanganat, so stellt sich eine grosse Verschiedenheit heraus: Limonen, Phellandren, Dipenten, Dipentendichlorhydrat, namentlich aber Terpinhydrat werden mit eminenter Schnelligkeit vom Permanganat angegriffen. Sylvestrenderivate sind widerstandsfähiger. Pinol und Cineol werden von dem Oxydationsmittel verhältnismässig langsam verändert.

Die Oxydation des Cinendihydrürs nahm ich zuerst in der Weise vor, dass ich zu je 6 Gramm des Kohlenwasserstoffs 1 Liter Wasser und 15 Gramm über-

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 14. 2507.
[2]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 21. 1237.

mangansaures Kali setzte und im geräumigen Rundkolben am Rückflusskühler im Wasserbade unter häufigem Umschütteln so lange erwärmte, bis die Manganfarbe verschwunden war. Das überschüssige Hydrür trieb ich mit Wasserdämpfen ab und brachte es wiederholt mit 1 Liter Wasser und 15 Gramm Permanganat zusammen. Zur Oxydation von 6 Gramm des Hydrürs bedurfte es nahezu 15stündigen Erwärmens. Das Manganhyperoxyd wurde nun heiss abfiltriert, das Filtrat im Wasserbade zur Trockene verdampft. Der gelbliche, sehr hygroskopische Rückstand wurde bei 100° getrocknet, gepulvert und mit absolutem Alkohol erschöpfend ausgezogen. Es hinterblieb ein reichlicher krystallinischer Rückstand, der in der Hauptsache aus kohlensaurem und oxalsaurem Kali bestand. Von dem gelben alkoholischen Auszug wurde der Alkohol abdestilliert. Die zurückbleibende Masse mit wenig Wasser aufgenommen und mit mässig verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es entstand unter Entweichen von Kohlensäure ein starker Niederschlag von schwefelsaurem Kali, während sich der obere Teil der Flüssigkeit milchig trübte und beim Erwärmen kleine Tröpfchen abschied, die beim Erkalten fest wurden. Beim wiederholten Ausschütteln mit Äther erhielt ich die Säure nach dem Abdunsten des Äthers als bräunliche syrupartige Masse. Die Quantität war sehr gering, kaum 0,5 Gramm. Doch gelang es durch Wiederlösen der Säure in Äther und Ausfällen mit Ammoniakgas das Ammoniumsalz zu gewinnen und nach wiederholtem Umkrystallisieren daraus das **Silbersalz** darzustellen, das bei der Analyse auf die Paratoluylsäure stimmende Zahlen ergab:

0,329 Gramm des bei 100° getrockneten Salzes gaben mit Salzsäure zersetzt 0,187 Gramm **Chlorsilber** entsprechend 44,6 % Silber, während sich für das **Silbersalz der Paratoluylsäure** $C_6 H_4 — CH_3 — CO_2 Ag$ 44,4 % Silber berechnen.

Bei der Wiederholung der Oxydation zwecks Gewinnung einer grösseren Menge der Säure verfuhr ich nun

in der Weise, dass ich zu derselben Menge (6 Gramm) Hydrür $1\frac{1}{2}$ Liter Wasser gab, und nun je 50 Gramm einer 3prozentigen Permanganatlösung zufügte und je nach dem Verschwinden der Chamäleonfarbe das überschüssige Hydrür abtrieb. Diese Prozedur wiederholte ich so oft, als noch Permanganatlösung verbraucht wurde und erhielt dann aus den vereinigten Lösungen nach vorstehendem Verfahren ca. 20% Ausbeute an unreiner Säure. Die anfangs syrupartige Säure erhärtete nach einigen Tagen krystallinisch und konnte durch Waschen mit Petroläther gereinigt werden. Am besten gelang die Reinigung, indem man die Chloroformlösung der Säure mit Ammoniakgas behandelte, wobei sich ihr Ammoniumsalz in Form von Krusten an den Wänden und dem Boden des Gefässes ansetzt. Mit etwas Äther abgewaschen und in wenig Wasser gelöst, liess sich nach Zusatz von überschüssiger verdünnter Schwefelsäure die organische Säure leicht mit Wasserdämpfen übertreiben, und schied sich im Destillat in Form weisser Flocken ab, welche beim Erwärmen mit viel Wasser in Lösung gingen. Aus sehr konzentrierten wässrigen Lösungen erhielt ich die Säure in schönen Nadeln, während sie aus verdünnten Lösungen beim Erkalten in Flocken ausfiel, welche einen um mehrere Grade niedrigeren Schmelzpunkt zeigten, als die Nadeln, welche bei 178 bis 180°, dem Schmelzpunkt der Paratoluylsäure, schmelzen.

Zur weiteren Identifizierung der Säure stellte ich einige Salze derselben dar.

### Das Kupfersalz.

Eine konzentrierte Ammonsalzlösung der Säure mit Kupfersulfatlösung ausgefällt, gab einen hellgrünen nicht krystallisierenden Niederschlag, der sich in Ammoniakwasser mit blauer Farbe löste. Der Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen und bei 140° getrocknet.

Analyse:

0,204 Gramm gaben 0,05 CuO = 0,0399 Cu, entsprechend 19 %;

für $(C_6H_4 - CH_3 - COO)_2$ Cu berechnen sich 19,04 % Cu.

### Das Calciumsalz.

Durch Sättigen einer kochend heissen Lösung der Säure mit kohlensaurem Kalk, Ausfällen des eingedämpften Filtrats mit absolutem Alkohol und Umkrystallisieren des Salzes aus heissem Wasser erhielt ich schöne Täfelchen.

Krystallwasserbestimmung:

0,118 krystallisiertes Salz verloren bei 140° getrocknet 18 Milligramm Wasser = 14,8 %;

für $(C_8H_7O_2)_2Ca + 3H_2O$ berechnen sich 15 % Krystallwasser.

Analyse:

0,100 wasserfreies Salz lieferten 0,042 schwefelsauren Kalk entsprechend 0,012 Ca = 12,36 %;

für $(C_8H_7O_2)_2Ca$ berechnet sich 12,8 % Ca.

### Das Magnesiumsalz.

Die heisse Lösung der Säure wurde mit kohlensaurer Magnesia im Überschuss versetzt und das Filtrat eingedampft. Durch Ausfällen mit absolutem Alkohol und Umkrystallisieren des Krystallmehls erhält man schön tafelförmige Krystalle.

Krystallwasserbestimmung:

0,359 Gramm des Salzes bei 140° getrocknet verloren 68 Milligramm Wasser = 19 % Wasser;

für $(C_8H_7O_2)_2Mg + 3H_2O$ berechnen sich 19,3 % $H_2O$.

Analyse:

0,291 Gramm wasserfreies Salz lieferten 0,120 Gramm $Mg_2 P_2 O_7$ entsprechend 0,0256 Mg = 8,7 %;
für $(C_8 H_7 O_2)_2 Mg$ berechnet sich 8,15 % Mg.

Es stimmt somit die aus dem Cinendihydrür durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhaltene Säure in allen ihren Eigenschaften mit der Paratoluylsäure überein.

Dieselbe wurde zuerst von Noad[1]) dargestellt durch vorsichtige Oxydation von Cymol mit Salpetersäure, späterhin erhielten sie H. Yssel, de Schepper und Beilstein[2]) auch aus dem Xylol durch Oxydation mit Salpetersäure; sie fanden, dass geringe Unreinlichkeiten den Schmelzpunkt bedeutend herabdrücken.

Um mir ein Vergleichsobjekt zu schaffen, stellte ich mir nach Wallach's Angabe durch Oxydation des Cineols mit Permanganat die **Cineolsäure** $C_{10} H_{16} O_5$ dar. Setzt man zu 6 Gramm Cineol eine Lösung von 30 Gramm übermangansauren Kalis im Liter Wassers zu, so ist die Ausbeute von Säure nach dem bei der Oxydation des Cinendihydrürs beobachteten Verfahren eine sehr geringe. Die Ausbeute lässt sich gehörig steigern, wenn man nur kleine Mengen der Chamäleon-Lösung zusetzt und nach deren Verbrauch das überschüssige Cineol stets wieder abtreibt. Ich erhielt so ca. 20 % Ausbeute an Cineolsäure, die sich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heissem Wasser leicht reinigen liess.

Den Schmelzpunkt fand ich gleichfalls bei 196°, wobei sich die Säure unter Aufschäumen zersetzte. Ich stellte das Kupfersalz dar; durch Lösen der Säure in Ammoniakwasser und Eindämpfen der Lösung erhielt ich das neutrale Ammoniumsalz und aus dessen Lösung mit Kupfersulfatlösung das Kupfersalz in Form eines grün-

[1]) Liebigs Annalen. 63. 281.
[2]) Liebigs Annalen. 137. 301.

lichen Niederschlags; derselbe wurde mit Wasser und schliesslich mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet.

Analyse:

0,197 Gramm gaben 0,052 CuO entsprechend 21,82 % Kupfer.

$C_{10}H_{14}O_5Cu$ verlangt 22,08 %.

## Verhalten des Cinens und Cinendihydrürs bei der Behandlung mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure bei höherer Temperatur.

Reines Cinen habe ich mir nach Wallach's Methode aus dem Dichlorhydrat des Cinens durch Kochen mit Natriumacetat und Eisessig dargestellt. Das nach längerem Kochen abgeschiedene Terpen wurde mit Wasserdämpfen abgetrieben und zeigte nach mehrmaliger Rectifikation über Natronhydrat den Siedepunkt 179 bis 180°.

Je 5 Gramm des Cinens erhitzte ich mit dem 10-fachen einer wässerigen Jodwasserstoffsäure (spezifisches Gewicht 1,96) im zugeschmolzenen Rohr unter Zusatz eines Stückchens Phosphors ca. 15 Stunden auf 170 bis 175°. Es zeigte sich beim Öffnen ein geringer Druck. Ich extrahierte mit Äther und erhielt nach dem Abdunsten desselben ein dickes Öl, das erst über 300° zu sieden begann. Es war offenbar alles Cinen polymerisiert worden. Bei einem zweiten Versuch liess ich die Jodwasserstoffsäure nur wenige Stunden bei 130° auf das Cinen einwirken und gelang es dann neben polymeren Produkten einen Kohlenwasserstoff von dem Siedepunkt des Cinendihydrürs abzutrennen; es hatte sich also unter Spaltung von Jodwasserstoffsäure Wasserstoff zu dem Cinen addiert.

Cinendihydrür in derselben Weise mit Jodwasserstoffsäure erhitzt, konnte unverändert von normalem Siedepunkt wieder gewonnen werden. Eine Polymerisation war

nicht eingetreten. Es unterscheidet sich also das Cinendihydrür von dem Cinen auch dadurch, dass es sich nicht polymerisiert. —

### Bildung von Terpinhydrat aus dem Cineol.

Das beim Überleiten von Salzsäure über gekühltes rektificiertes Wurmsamenöl sich bildende Monochlorhydrat des Cineols war durch Wasserzusatz verflüssigt worden, und war diese Mischung in einem nur lose verschlossenen Kölbchen mehrere Monate lang stehen geblieben. Nach 3 Monaten konnte an der Berührungsgrenze von Wasser und Öl die Bildung kleiner Krystalle beobachtet werden, die nach dem Niederfallen auf den Boden des Kölbchens sich vergrössert hatten und schön rhombische Formen zeigten. Die Krystalle wurden gesammelt und mit Äther gewaschen; sie erwiesen sich hart und spröde und in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, leicht löslich dagegen in warmem Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 116 bis 117°, es entweichen beim Erwärmen Wasserdämpfe und es bleibt eine zähe Masse zurück, deren Schmelzpunkt bei 105° liegt.

Analyse der krystallinischen Substanz:

0,192 Substanz verbrannten zu 0,200 Wasser und 0,448 Kohlensäure, entsprechend 0,022 Wasserstoff und 0,122 Kohlenstoff, woraus sich berechnen in Prozenten:

| | |
|---|---|
| Wasserstoff | 11,57 % |
| Kohlenstoff | 63,43 % |
| Sauerstoff | 25,00 % |
| | 100,00 % |

Zahlen, welche genau auf die für das Terpinhydrat $C_{10} H_{20} O_2 + H_2 O$ berechneten stimmen, welches verlangt

| | |
|---|---|
| Wasserstoff | 11,57 % |
| Kohlenstoff | 63,15 % |
| Sauerstoff | 25,28 % |
| | 100,00 %. |

Mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,96) geschüttelt setzte es sich leicht in das charakteristische Cinendihydrojodid um, das sich sofort in krystallinischer Form abscheidet und mit Wasser abgewaschen aus niedrig siedendem Petroläther leicht umkrystallisiert werden konnte. Es zeigte genau den Schmelzpunkt von 77°. Auch die gefundenen Schmelzpunkte stimmen genau mit den für das Terpinhydrat in der Litteratur angegebenen überein, und bleibt nur noch die Frage offen, ob hier wirklich Terpinhydrat vorliegt, oder eine demselben isomere Verbindung. Es muss angenommen werden, dass sich das Cineol unter dem Einfluss der wässerigen Salzsäure veränderte und in die isomere Verbindung das Terpineol umgesetzt hat, woraus dann durch Wasseraufnahme das Terpinhydrat gebildet wurde. Ebensowohl ist es denkbar, dass unter dem Einfluss überschüssiger Salzsäure sich unter Austritt von Wasser das Dihydrochlorid des Cinens, und daraus unter Ersatz der Salzsäuremoleküle durch Wasser und weitere Wasseraufnahme das Terpinhydrat sich gebildet hat, indem zuvor das Cinen in das Pinen umgesetzt wurde.

Um über die Bedingungen der Hydratbildung aus dem Cineol, resp. Cinen, oder deren durch Salzsäure entstehende Umsetzungsprodukte Aufschlüsse zu erhalten, und wenn möglich etwas grössere Mengen des eben beschriebenen Hydrats zu erhalten, stellte ich folgende Versuche an:

1) Ich überliess einen Teil der Mischung, aus welcher das Hydrat sich gebildet hatte, weitere 3 Monate sich selbst;

2) setzte einem andern Teil derselben Mischung zu: Alkohol 2 Gramm, Salpetersäure (spez. Gew. 1,25) 2 Gramm;

3) überliess eine Mischung von Alkohol 2 Gramm, Salpetersäure (spez. Gew. 1,25) 2 Gramm und rektificiertes Wursamenöl 8 Gramm sich selbst;

4) ich leitete über Wurmsamenöl unter guter Kühlung trockene Salzsäure, liess das gebildete Additionsprodukt zerfliessen, und überliess es, mit Wasser kräftig

durchgeschüttelt, wobei sich die Mischung stark erwärmte, in offener Schale sich selbst;

5) ich sättigte Wurmsamenöl unter Erwärmung auf 70° mit Salzsäure bis zur Wasserabspaltung, und überliess es mit Wasser geschüttelt in offener Schale sich selbst;

6) das Produkt 5 wurde unter öfterem Umschütteln 24 Stunden lang im Wasserbade erwärmt, dann mit Wasser gemischt bei Seite gestellt.

Die Versuche waren noch während der kälteren Jahreszeit angestellt worden und zeigten sich nach drei Monaten nur in der Probe 4 die Anfänge einer Krystallbildung. Einige grössere Krystalle hatten sich zu Boden gesetzt und durch Niederfallen kleinerer stetig vermehrt. Beim Eintritt der warmen Witterung trat Stillstand ein, das überstehende Öl verharzte und eines Tags waren die schön ausgebildeten Krystalle spurlos verschwunden. Ein Versuch, durch Abfiltrieren der wässerigen Schichte, Auswaschen des Rückstandes und Eindampfen das Hydrat wieder zu erhalten, war vergeblich. Es hinterblieb eine harzige, braune Masse; es hatte sich offenbar das Hydrat unter dem Einfluss der gesteigerten Wärme wieder umgesetzt.

Die übrigen Proben waren während des Sommers teilweise verharzt und das Wasser verdunstet, und konnte eine Krystallbildung nach mehrmonatlichem Stehen nicht wahrgenommen werden.

Dieselben Versuche habe ich auch mit dem **Eucalyptol** angestellt — leider ohne Resultat; doch ist es in hohem Grade wahrscheinlich, dass eine Hydratbildung in obiger Weise nur wegen der ungünstigen Jahreszeit — Sommer — und der dadurch bedingten Verharzung und Verdunstung nicht eintrat.

Zur Stütze der Wahrscheinlichkeit einer solchen rückläufigen Umsetzung des Cineol in das Terpineol und dessen Hydrat stelle ich nachfolgend das darauf bezügliche aus der Litteratur zusammen, und müssen wei-

tere Versuche in der kalten Jahreszeit lehren, inwieweit sich das Cineol resp. Cinen verschiedenen Ursprungs zur Hydratbildung neigt, um damit die Möglichkeit der Umwandlung der Terpene der Dipentengruppe in jene der Pinengruppe zu beweisen. — Flawitzky[1]) erhält Terpinhydrat nicht nur aus dem gewöhnlichen Terpentinöl, d. i. aus dem Pinen, sondern auch aus den durch Behandlung mit Säuren daraus entstehenden Umsetzungsprodukten derselben, sowie aus dem Kautschen und Diisopren, — zwei zu der Dipentengruppe gehörenden Terpenen. Aus einem links drehenden Terpen, das er aus einem französischen Terpentinöl abschied, erhielt er gleichfalls das Hydrat, beim Behandeln mit alkoholischer Schwefelsäure und Salpetersäure sowohl als auch mit Jodwasserstoffsäure und Salzsäure. Auch erhielt er mit dem aus gewöhnlichem Terpentinöl dargestellten Hydrat mit Salzsäure das bei 49° schmelzende Dichlorhydrat. Durch Erwärmen des Terpins auf 135 bis 150° erhielt er ein Isoterpen, daraus mit Salzsäure das Dichlorhydrat und aus diesem durch Wasserzusatz das Terpinhydrat. — Bouchardat[1]) erhielt aus Kautschen, das er 12 Monate lang mit gleichen Teilen einer Mischung von drei Teilen 80 % Alkohol und 1 Teil gewöhnlicher Salpetersäure hatte stehen lassen, durch Vermischen der untereu alkoholischen Schicht mit Wasser Terpinhydrat, ebenso erhielt er reichlich Terpinhydrat wenn er das Dichlorhydrat des Kantschins mit alkoholischem Kali in das Terpinol überführte und dieses 3 Monte lang mit Salpetersäure stehen liess. Auch direkt aus dem Dichlorhydrat des Kantschens und Salpetersäurealkohol erhielt er nach 11 Monaten Terpin, das sich mit dem aus dem Terpentinöl dargestellten als vollständig identisch erwies.

Auch aus dem Diisopren erhält er unter gleichen Umständen das Hydrat. Aus diesem Verhalten der oben angeführten Terpene zieht er aber nicht den Schluss

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1879. 574.

auf völlige Gleichheit derselben, er hielt vielmehr nur die Terpene Diisopren und Kautschen für identisch, indem das Terpen des Terpentinöls allein, festes und beständiges Salzsäureadditions-Produkt zu bilden vermag. Die Möglichkeit einer Umsetzung des Cinens in das Pinen, resp. Cineols in Terpineol ergiebt sich auch schon aus der Thatsache, dass einerseits Dipenten sich bildet, aus Pinen mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure, durch Wasserabspaltung aus Terpinhydrat, Terpineol und Cineol, ebenso aus deren Salzsäureadditions-Produkten, andererseits Dipenten sich bei Gegenwart von Wasser mit Salzsäure wie mit Schwefelsäure in entsprechender Weise umsetzt und zu Terpinen und wohl auch Pinen und Terpineol wird. — Diese Möglichkeit einer Umsetzung der Dipentene in Pinen stützt sich ferner auf die Thatsache, dass die natürlichen Terpene vielfach in neue, bis dahin zum Teil noch gar nicht gekannte Isomere übergehen, und die, dass die bei 160° siedenden Anteile des Terpentin-, Fichtennadel-, Wachholder-, Zitronen- und Macisöls bei höherer Temperatur alle in dieselbe Modifikation übergehen, nämlich in die des Cinens. —

Wenn Bouchardat reines Kautschen und Diisopren in Händen gehabt hat, so wären dies im Verein mit dem Cinen, resp. Cineol schon 3 der Dipentengruppe angehörige Terpene, aus welchen die Bildung von Terpinhydrat konstatiert ist, es müsste demnach gelingen, sämtliche der Dipentengruppe angehörenden Terpene in das Terpinhydrat überzuführen.

Bezüglich der Umsetzungsfähigkeit der Terpene sei aus den Wallach'schen Abhandlungen noch erwähnt, dass Terpentinöl, das nur ein flüssiges Bromid liefert, nachdem es einige Zeit auf 250 bis 270° erwärmt wurde neben anderen Produkten eine Fraktion vom Siedepunkt 175 bis 185° lieferte, in der durch Bildung des Tetrabromids leicht Cinen konstatiert werden konnte.

Auch durch Erhitzen des Terpentinöls mit Salzsäure und Salpetersäure erhielt er Cinen.

Wallach konstatiert ferner, dass die bei 180 bis 182° siedenden Terpene, Cinen, Cajeputen, Kautschen, Diisopren, ferner die entsprechend siedenden Anteile des Campheröls, sowie desjenigen Produktes, welches durch Erhitzen auf 250 bis 270° aller darauf untersuchten Terpene entstehen, identisch sind, ferner, dass sie identisch sind mit den Körpern, welche man durch Zerlegung des bei 49 bis 50° schmelzenden Dichlorhydrats $C_{10}H_{18}Cl_2$ oder Dijodhydrats $C_{10}H_{18}J_2$ mit Anilin erhält, gleichviel welcher Herkunft diese Chloride und Jodide sein mögen. Schliesslich stellt Wallach fest, dass die Auffindung weiterer Terpenmodifikationen in der Zukunft in hohem Grade wahrscheinlich ist.

## Über die bei der Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf das Cineol und Eucalyptol entstehenden Additionsprodukte.

Schliesslich habe ich noch einige Widersprüche aufzuklären versucht, welche sich bezüglich der Zusammensetzung der Halogenwasserstoffadditionsprodukte des Cineols und Eucalyptols vorfinden, und kann auf Grund der erhaltenen Resultate über die Identität beider Körper wohl kein Zweifel mehr sein.

### Cineol und Chlorwasserstoffsäure.

Ritter erhielt durch Einleiten trockener Salzsäure in gekühltes Wurmsamenöl Krystalle, denen er auf Grund zweier Analysen die Formel $C_{10}H_{18}O—HCl$ zuspricht, während Wallach durch Einleiten trockener Salzsäure in eine gekühlte Mischung von gleichen Teilen ganz reinen Cineols und Petroläther Krystalle erhält, denen er auf Grund zweier Analysen die Formel $(C_{10}H_{18}O)_2 + HCl$ zuspricht.

Bei der Wiederholung des Versuchs erhielt ich beim Überleiten trockener Salzsäure über gekühltes rektifiziertes Wurmsamenöl Krystalle, deren Analyse die Richtigkeit der Wallach'schen Formel ergab.

Analyse:

0,168 gaben 0,064 Chlorsilber entsprechend 0,015 Chlor = 9,4%, für $(C_{10}H_{18}O)_2$ H Cl berechnen sich 10,2% Chlor.

### Jodwasserstoffsäure und Cineol.

Über diese Additionsprodukte finden sich weder bei Ritter noch bei Wallach nähere Angaben, sie beschränken sich darauf, die Unbeständigkeit der Produkte zu konstatieren.

Bringt man in einen geräumigen Erlenmayer'schen Kolben etwas Wurmsamenöl, und leitet unter guter Kühlung Jodwasserstoffsäure zu, so bildet sich an den mit dem Öl benetzten Wänden des Gefässes ein hellgelber Beschlag, auf dem sich beim weiteren Zuleiten sehr schöne spiessige und blättrige, glasig durchsichtige Krystalle bilden, die aber bei Luftzutritt sofort zerfliessen. Setzt man die Jodwasserstoffzufuhr aus, so lässt sich der gelbe Beschlag mit dem Spatel abnehmen und bildet zwischen kaltem Filtrierpapier abgepresst, ein gelbes Krystallmehl, das sich an der Luft leicht braun färbt. Aus kaltem absolutem Alkohol erhält man es in nadelförmigen Krystallen.

Analyse:

0,248 gaben 0,127 Jodsilber entsprechend 0,068 Jod = 27,4%, für $(C_{10}H_{18}O)_2$ J H berechnen sich 29,12% Jod.

Setzt man nun die Jodwasserstoffzuleitung fort, so zerfliesst der gelbe Beschlag, und aus dem dicken braunen Öl scheiden sich nach längerem Stehen schön ausgebildete tafelförmige Krystalle ab. Dieselben zeigten zwischen kaltem Filtrierpapier abgepresst den Schmelzpunkt 84 bis 85°.

Analyse:

0,165 gaben 0,137 Jodsilber entsprechend 44,8% Jod, für $C_{10}H_{18}O$—JH berechnen sich 45% Jod.

Bei weiterem Zuleiten von Jodwasserstoff bildet sich das bekannte Cinendijodhydrat.

Hier sei noch **einer weiteren Jodverbindung des Cineols** Erwähnung gethan. Leitet man nämlich in eine stark verdünnte gekühlte Petrolätherlösung des Wurmsamenöls Jodwasserstoffsäure, so bildet sich zuerst ein gelber Beschlag, der aber rasch verschwindet, und grünlich metallglänzende Conglomerate setzen sich ab. Durch Waschen mit Petroläther und Pressen zwischen kaltem Filtrierpapier können sie gereinigt werden, zerfliessen aber beim Liegen an der Luft zu einem schwarzen Öl.

Analyse:

0,203 gaben 0,165 Jodsilber entsprechend 42,7% Jod.

Es hat sich hier offenbar aus dem Jodwasserstoffadditionsprodukt des Cineols durch Zersetzung und Jodanlagerung an das Cineol ein Jodid desselben gebildet, das in Aussehen und Eigenschaften mit dem übereinstimmt, das Wallach durch Verdunstenlassen einer Mischung von Jodpetroläther und Cineolpetroläther erhalten hat. Dieser Jodverbindung kommt die Formel $(C_{10}H_{18}O)_2 J_2$ zu, welche 45,16% Jod verlangt.

### Cineol und Bromwasserstoffsäure.

Leitet man in eine Lösung von rektifiziertem Wurmsamenöl in Petroläther trockene Bromwasserstoffsäure, so entsteht leicht ein rötlich gefärbter krystallinischer Niederschlag, der zwischen Filtrierpapier abgepresst analysiert wurde.

Analyse:

0,202 gaben 0,151 Bromsilber entsprechend 34,4% Brom, für $C_{10}H_{18}O$-H Br berechnen sich 34,4 Brom;

es ist somit die von Ritter angegebene Formel richtig.

### Eucalyptol.

Ich versuchte zuerst mir aus dem käuflichen Öl des Eucalyptus globulus reines Eucalyptol dadurch herzustellen.

dass ich aus seiner Petrolätherlösung die Bromwasserstoffverbindung ausfällte, um daraus durch wiederholtes Kochen mit alkoholischer Kalilösung das reine Eucalyptol abzuscheiden. Doch hielt das so dargestellte Eucalyptol selbst nach wiederholter Rektifikation hartnäckig Bromwasserstoffsäure zurück, zeigte überhaupt nicht mehr die vorherige Reaktionsfähigkeit, so dass ich die nachfolgenden Versuche mit reinem Eucalytol anstellte, das ich von Schimmel & Cie. in Leipzig bezogen hatte.

### Encalyptol und Chlorwasserstoffsäure.

Beim Überleiten trockener Salzsäure über Eucalyptol bilden sich schöne Krystalle, die in der Kälte abgepresst werden konnten.

Analyse:

0,454 gaben 0,186 Chlorsilber entsprechend 10,1% Chlor, für $(C_{10}\ H_{18}\ O)_2\ H\ Cl$ berechnen sich 10,2% Chlor.

Das Additionsprodukt ist dem des Cineols analog.

### Eucalyptol und Bromwasserstoffsäure.

Bromwasserstoffsäure in eine Lösung des Eucalyptols in Petroläther geleitet, bildet einen weissen krystallinischen Niederschlag.

Analyse:

0,243 gaben 0,195 Bromsilber entsprechend 34,07% Brom, für $(C_{10}\ H_{18}\ O)\ H\ Br$ berechnen sich 34,4% Brom.

Auch dieser Additionspunkt stimmt mit dem des Cineols überein.

### Eucalyptol und Jodwasserstoffsäure.

Leitet man zu Eucalyptol Jodwasserstoffsäure, so entsteht ein gelber Beschlag, der abgepresst analysiert wurde.

Analyse:

0,214 gaben 0,107 Jodsilber, entsprechend 27,25% Jod, für $(C_{10}\ H_{18}\ O)_2\ J\ H$ berechnen sich 29,12%.

Bei längerem Stehen des mit Jodwasserstoffsäure gesättigten Öles bilden sich gleichfalls braune Krystalle in Form von rhombischen Täfelchen. Die des Cineols zeigen länglich tafelförmige Gestalt, der Schmelzpunkt beider Produkte liegt zwischen 85 und 87°.

Die Krystalle zerfliessen bei längerem Stehen an der Luft.

Analyse:

0,540 gaben 0,457 Jodsilber entsprechend 45,07% Jod, $(C_{10} H_{18} O) J H$ verlangt 45,47%.

Bei weiterer Jodwasserstoffzufuhr bildet sich leicht das Dijodhydrat des Cinens, und erhielt ich gleiche Teile des angewandten Eucolyptols an reinem Produkt. —

Auch das oben angeführte Jodadditionsprodukt $(C_{10} H_{18} O)_2 - J_2$ lässt sich in gleicher Weise aus dem Eucalyptol erhalten und liefert seine Analyse gleichwertige Zahlen.

Analyse:

0,314 gaben 0,271 Jodsilber entsprechend 42,17%, für $(C_{10} H_{18} O)_2 J_2$ berechnen sich 45,16% Jod.

Durch Reduktion des oben erhaltenen Dijodhydrats mit Zinkstaub erhielt ich gleichfalls einen Kohlenwasserstoff $C_{10} H_{18}$ der sich von dem aus dem Wurmsamenöl gewonnenen in keiner Weise unterschied. Der Siedepunkt liegt gleichfalls bei 167 bis 168° und erhielt ich beim Bromieren desselben ein Bromid von gleicher Zusammensetzung und Eigenschaften des aus dem Cineol resp. Cinendihydrürs erhaltenen.

Analyse dieses Bromids:

0,346 Bromid gaben 0,394 Bromsilber, entsprechend 0,172 Brom = 50%, während sich für

$C_{10} H_{18} Br_2$ 53,69% berechnen.

Es konnten durch vorstehende Versuche, wie schon zu Anfang bemerkt, wesentliche Unterschiede zwischen Eucalyptol und Cineol nicht konstatiert werden.

## Zusammenstellung der Resultate.

**Rektificiertes Wurmsamenöl** vom Siedepunkt 175 bis 177° liefert unter Kühlung mit Jodwasserstoffsäure behandelt das **Cinendihydrojodid** $C_{10}H_{18}J_2$ und aus diesem entsteht durch Reduktion mit Zinkstaub das

**Cinendihydrür** $C_{10}H_{18}$, das bei 167 bis 168° siedet, und eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit darstellt, deren Geruch besonders erwärmt dem Pommeranzenschalenöl sehr ähnlich ist.

Aus dem **Dichlorhydrat des Cinens** konnte mit Zinkstaub kein reines Cinendihydrür erhalten werden.

Mit Brom entsteht aus dem Cinendihydrür ein **krystallinisches Dibromid, das** $C_{10}H_{18}Br_2$. Mit übermangansaurem Kali oxydiert, entsteht neben niederen Fettsäuren

**Paratoluylsäure** $C_6H_5 — CH_2 — COOH$.

**Konzentrierte Schwefelsäure** liefert mit dem Cinendihydrür keine

**Cymolsulfosäure**, wie das beim Cinen der Fall ist.

Beim Erwärmen mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure wird das Cinendihydrür nicht polymerisiert, addiert nicht weiter Wasserstoff, wie das teilweise beim Cinen unter Bildung von Cinendihydrür der Fall ist.

**Cineol** setzt sich bei mehrmonatlichem Stehen mit wässeriger Chlorwasserstoffsäure in **Terpinhydrat** $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$ um, welches durch Schütteln mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure wiederum in **Cinendihydrojodid** $C_{10}H_{18}J_2$ umgesetzt wird.

Das **Wurmsamenöl** $C_{10}H_{18}O$ giebt mit Chlorwasserstoffsäure die Verbindung $(C_{10}H_{18}O)_2HCl$, mit Bromwasserstoffsäure die Verbindung $C_{10}H_{18}OHBr$, mit Jodwasserstoffsäure die zwei Verbindungen $(C_{10}H_{18}O)_2JH$ und $C_{10}H_{18}O.J.H$, ferner das **Jodid** $C_{10}H_{18}O)_2J_2$.

**Eucalyptol** $C_{10}H_{18}O$ liefert mit den Halogenwasserstoffsäuren dieselben Additionsprodukte wie das Cineol.

Mit Chlorwasserstoffsäure die Verbindung $(C_{10}H_{18}O)_2 HCl$, mit

Bromwasserstoffsäure die Verbindung $C_{10}H_{18}O.HBr$.

Mit Jodwasserstoffsäure die zwei Verbindungen:

$(C_{10}H_{18}O)_2 JH$ und $C_{10}H_{18}O.J.H$.

Ferner das Jodid $(C_{10}H_{18}O)_2 J_2$.

Das aus dem **Eucalyptol** dargestellte **Dihydrojodid** $C_{10}H_{18}J_2$ liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub gleichfalls den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ und entsteht daraus mit Brom das **Dibromid** $C_{10}H_{18}Br_2$.